

(19) **RÉPUBLIQUE FRANÇAISE**
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° d publication : **2 607 820**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **87 17087**

(51) Int Cl⁴ : C 09 D 3/72, 5/32; G 08 G 18/34 / G 03 F 7/26;
C 08 F 2/48, 299/06; H 05 K 1/02.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 8 décembre 1987.

(30) Priorité : US, 8 décembre 1986, n° 939.604 et 4 mai
1987, n° 45.464.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 23 du 10 juin 1988.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : **ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES,**
INC., Société américaine. — US.

(72) Inventeur(s) : Songvit Setthachayanon.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : S.C. Ernest Gutmann et Yves Plasse-
raud.

(54) Composition de revêtement photosensible et procédé de préparation d'un polymère sensible aux ultraviolets.

(57) La composition de revêtement sensible aux ultraviolets de
l'invention, qui est particulièrement utile pour former des mas-
ques pour soudure, contient un polymère préparé par réaction
de condensation d'un diisocyanate, d'un di- ou tri(méth)acrylate
d'hydroxylcoyle et d'un acide carboxylique-polyol, facultative-
ment avec également un polyol et/ou un acide dicarboxylique-
polyol. Le polymère du revêtement ainsi préparé peut égale-
ment être combiné à des liants et des réticulants.

FR 2 607 820 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

COMPOSITION DE REVETEMENT PHOTOSENSIBLE ET PROCEDE DE PREPARATION
D'UN POLYMERE SENSIBLE AUX ULTRAVIOLETS

La présente invention concerne une composition de revêtement
5 photosensible et un procédé de préparation d'un polymère sensible
aux ultraviolets. Plus particulièrement, elle concerne une
composition de résine photosensible pour former une pellicule de
revêtement protecteur ayant d'excellentes caractéristiques, que l'on
peut soit utiliser seule pour former un revêtement photosensible
collant, soit combiner à divers autres types d'ingrédients, tels
10 qu'un réticulant pour accroître la densité de réticulation, une
résine pour supprimer le caractère collant ou un autre ingrédient
photosensible pour accroître la sensibilité à la lumière. Les
utilisations de la présente composition de revêtement photosensible
comprennent donc des applications comme photoréserve, telles qu'une
15 réserve de placage, une réserve d'attaque chimique et un masque pour
soudure.

Les masques pour soudure sont utilisés pour produire des
tableaux de connexion à circuit imprimé. Les masques pour soudure
agissent fondamentalement en évitant les ponts de soudage, en
20 maintenant l'isolement électrique entre les conducteurs pour éviter
une conduction entre les zones de soudure et en évitant la corrosion
d'un conducteur de cuivre mis à nu. Il est également souhaitable de
disposer de masques pour soudure photosensibles qui peuvent
conserver une image pouvant être utilisée comme plan sur lequel on
25 place la soudure. Comme il est souhaitable d'accroître la densité de
câblage, il est également souhaitable d'utiliser un masque pour
soudure ayant une résolution précise et des propriétés d'isolement
électrique extrêmement bonnes. La présente composition photosensible
assure ces avantages.

30 Des masques pour soudure connus sont décrits dans le brevet
US 4 499 163 qui décrit une composition de résine photosensible qui
contient un uréthane-diacrylate ou -diméthacrylate, un composé
polymère linéaire ayant une température de transition vitreuse entre
environ 40°C et 150°C et un sensibilisateur qui produit des radicaux
35 libres en lumière actinique. Le composé polymère linéaire décrit

comprend les polymères ou copolymères linéaires vinyliques, tels que par exemple les polymères faits de monomères vinyliques, y compris le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de butyle, le méthylstyrène, le vinyltoluène et similaires. Le sensibilisateur

5 produisant les radicaux libres comprend par exemple les quinones polynucléaires substituées ou non substituées.

On trouvera également la description d'une autre composition de résine d'uréthane-acrylate photodurcissable indiquée comme utile pour des réserves permanentes dans le brevet US 4 587 201. La

10 composition qui y est décrite utilise une résine d'uréthane-acrylate qui est composée d'un polymère de polybutadiène. Cette résine est combinée à un amorceur de photopolymérisation pour former un matériau de réserve permanente.

Cependant, pour la plupart, les masques pour souder

15 photosensibles ne peuvent pas être développés dans une solution aqueuse. Ils nécessitent l'emploi de solutions de développement constituées d'un solvant organique. L'emploi de tels solvants organiques est devenu indésirable par suite des réglementations relatives à l'environnement qui limitent les émissions de solvant.

20 Un autre inconvénient des masques pour souder utilisant des solutions de développement à base de solvant organique est le maintien de la sensibilité du produit final au solvant organique, tel que le chlorure de méthylène. Dans certains produits, cette sensibilité est indésirable.

25 On souhaite donc mettre au point des compositions de revêtement pour masques pour souder photosensibles que l'on peut développer dans des solutions aqueuses et qui résistent aux solvants organiques, tels que le chlorure de méthylène. Un but de l'invention est de fournir une telle composition de revêtement. Un autre but de

30 l'invention est de fournir une composition de revêtement pour masques pour souder que l'on peut enlever avec les décapants alcalins du commerce. Les compositions de résine photosensible décrites ici ont d'excellentes propriétés de résolution, de souplesse, d'adhérence aux métaux, de résistance aux solvants, de

35 résistance aux températures élevées et d'isolement électrique.

Des modes de réalisation spécifiques de la présente composition fournissent une matière photosensible très visqueuse qui est utile comme additif pour des compositions nécessitant à la fois un épaississement et l'addition d'une matière de revêtement
5 photosensible. Les présentes matières photosensibles jouent donc un double rôle, à la fois comme épaississant et comme additif photosensible photodurcissable. Ces modes de réalisation des présentes compositions sont donc des agents d'épaississement photosensibles et photodurcissables utiles pour des matières telles
10 que les peintures, les encres, etc.

Une composition de revêtement photodurcissable selon l'invention comprend un composé sensible aux ultraviolets choisi parmi : un uréthane-diacrylate carboxylé, un uréthane-triacrylate carboxylé, un uréthane-diméthacrylate carboxylé et un uréthane-
15 triméthacrylate carboxylé. Ce groupe de composés est appelé ci-après uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylates carboxylés. Il convient de noter que le terme (méth)acrylate désigne ici un acrylate et/ou un méthacrylate.

On prépare ces uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylates carboxylés à partir de fragments acidifiés fournissant le groupe
20 carboxyle. On prépare ces compositions par condensation d'un diisocyanate, d'un acide carboxylique-polyol et d'un (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle. L'acide carboxylique-polyol doit être présent en une quantité nécessaire pour apporter au moins environ 0,3 milli-
25 équivalent d'acide par gramme de la quantité combinée totale des composés réagissants que l'on appelle ci-après meq/g de RT (les composés réagissant totaux sont généralement le diisocyanate, l'acide carboxylique-polyol et le (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle). Pour obtenir un taux approprié de photosensibilité dans ce produit,
30 le (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle doit être utilisé en une quantité minimale d'environ 0,5 milliéquivalent par gramme de la quantité combinée du diisocyanate, de l'acide carboxylique-di- ou triol et du (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle.

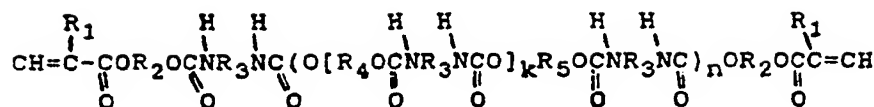
La présente invention comprend divers modes de réalisation
35 obtenus par combinaison de la composition de revêtement ci-dessus

avec d'autres ingrédients spécifiquement choisis. Ces ingrédients choisis de façon à assurer ou accroître une qualité ou une caractéristique spécifiques comprennent : un liant, un agent réticulant, des colorants, des pigments, des inhibiteurs de thermopolymérisation et des additifs conçus pour améliorer les propriétés d'enduction.

La présente invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

La présente composition de revêtement photodurcissable contient le fragment carboxyle qui modifie la nature organophile du polymère d'uréthane-(méth)acrylate. De ce fait, les présentes compositions de revêtement deviennent plus organophobes et résistent donc aux solvants organiques, tels que le chlorure de méthylène. De plus, ces polymères photosensibles carboxylés peuvent être mélangés en de grandes quantités avec d'autres liants et réticulants hydrophiles. De plus, l'introduction du fragment carboxyle permet aux présentes compositions de revêtement de se dissoudre ou de gonfler dans les solutions alcalines aqueuses (pH supérieur à 7,5) avant l'exposition à la lumière ultraviolette. De façon avantageuse, lorsqu'on utilise les présentes compositions pour former un revêtement photodurcissable ou un masque pour soudure, le stade de développement peut être effectué dans des solutions alcalines aqueuses. Il faut donc noter que, bien que l'incorporation du fragment carboxyle modifie la nature de l'uréthane-(méth)acrylate en le rendant soluble dans les alcalis aqueux, la sensibilité du composé à la lumière ultraviolette est conservée. De plus, la carboxylation améliore l'adhérence aux métaux. Donc, la combinaison d'un liant, d'un réticulant et d'un uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylate carboxylé fournit un masque pour soudure amélioré. Une combinaison préférée utilise un copolymère de styrène/anhydride maléique comme liant (en apportant également des groupes carboxyles). Les réticulants préférés sont des monomères de (méth)acrylate et de (méth)acrylate polyfonctionnel.

On peut représenter les uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylate carboxylés préférés de l'invention par la formule (1) suivante :

Formule 1

5 dans laquelle n est un entier de 1 à 4 ; k peut être 0 ou 1 ; et R₁, qui dérive du composant réactionnel acrylate (c), peut être soit un hydrogène soit un groupe méthyle ; R₂, qui dérive également du composant réactionnel ——— (méth)acrylate d'alcoyle (c), peut

10 être un fragment hydrocarboné saturé linéaire ou ramifié ayant de 2 à 28 atomes de carbone ; R₃ dérive de la portion diisocyanate du mélange réactionnel. R₃ peut être un fragment hydrocarboné ramifié, linéaire ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique. R₃ peut avoir de 4 à 20 atomes de carbone et il a de préférence de 6 à 18 atomes

15 de carbone. Dans d'autres modes de réalisation préférés, R₃ dérive du diisocyanate réagissant choisi parmi les triméthylhexaméthylène-, hexaméthylène-, isophorone-, tolylène-, 4,4-méthylène-bis-cyclohexyl-, méthylènediphényl- et tétraméthylxylène-diisocyanates. R₄ est un fragment hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié,

20 aromatique, saturé ou insaturé, ayant de 2 à 28 atomes de carbone. R₄ peut facultativement contenir également un fragment hydroxyle (constituant un reste du polyol utilisé dans la préparation de la composition). R₅ dérive d'un mélange réactionnel comprenant (a) l'acide carboxylique-polyol illustré par la formule (2) et décrit

25 ci-après ; ou (b) l'acide carboxylique-polyol de la formule (2) et l'acide hydroxydicarboxylique illustré par la formule (3) et décrit ci-après. Donc, R₅ a toujours au moins un fragment COOH et a au minimum 3 atomes de carbone. Lorsque R₅ dérive de (a) (uniquement de composés répondant à la formule (2)), il n'a qu'un groupe COOH avec

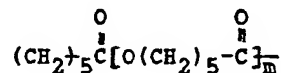
30 un fragment hydrocarboné ramifié, linéaire ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique ayant au total de 3 à 30 atomes de carbone, y compris l'atome de carbone carboxylique. Lorsque R₅ dérive de (b), la composition globale comprend des fragments R₅ dérivés de l'acide carboxylique-polyol de la formule (2) et également des fragments R₅ dérivés des acides hydroxydicarboxyliques de la formule (3). Les

35

fragments R_5 dérivés des acides hydroxydicarboxyliques de la formule (3) ont évidemment deux groupes COOH et peuvent également avoir de 3 à 30 atomes de carbone, y compris les deux carbones carboxyliques. Les descriptions des composés de la formule (2) et de la formule (3) fournissent une information complémentaire relative aux concentrations et aux structures préférées de ces fragments R_5 .

Il convient de noter que l'emplacement exact de chaque fragment R_5 dans la molécule polymère dépend du nombre des groupes hydroxyles réactifs provenant des composés de la formule (2) ou de la formule (3) et de la réaction de condensation qui est quelque peu statistique. Par exemple, lorsque R_5 dérive de (b) et que y de la formule (3) est 1, R_5 est un groupe terminal ayant deux fragments COOH ; Simultanément, les autres fragments R_5 du même mélange réactionnel (dérivés de l'acide carboxylique-polyol de la formule (2)) sont situés de façon aléatoire dans la chaîne principale de la structure moléculaire polymère, comme indiqué ci-dessus dans la formule (1).

Sur la formule (1), le fragment R_2 a de préférence 2 à 16 atomes de carbone, et mieux est un fragment choisi dans le groupe constitué par éthyle, propyle, butyle et :



où m est 1 ou 2.

R_4 dérive du polyol que l'on peut facultativement ajouter au mélange réactionnel. R_4 a donc de 2 à 28 atomes de carbone et 2 à 5 atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène peuvent éventuellement être dans un fragment hydroxyle n'ayant pas réagi. Lorsque R_4 est présent, il peut avoir de 2 à 28 atomes de carbone ou de préférence de 2 à 16 atomes de carbone ; il peut de plus facultativement avoir un fragment hydroxyle. D'autres modes de réalisation préférés permettent que R_4 soit un fragment hydrocarboné saturé ou insaturé ayant de 2 à 10 atomes de carbone et de 2 à 5 atomes d'oxygène, éventuellement sous forme d'un groupe hydroxyle n'ayant pas réagi. Dans des exemples spécifiques de tels modes de réalisation préférés,

R_4 est un fragment choisi parmi : éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle et octyle et ayant de 2 à 5 atomes d'oxygène provenant des fragments hydroxyles précédents. R_4 peut également dériver du glycérol ou du 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propylène.

- 5 Les uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylates carboxylés de l'invention peuvent être obtenus par condensation d'un diisocyanate avec un acide carboxylique-polyol (voir la formule (2)) et un (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle en une réaction en un seul stade. Le polyol carboxylé peut être un acide carboxylique quelconque
- 10 contenant 2 ou plus fragments hydroxyles. De façon appropriée, il y a 2 à 5 groupes hydroxyles. De préférence, il s'agit soit d'un acide carboxylique-diol soit d'un acide carboxylique-triol.

Donc, de façon appropriée, l'acide carboxylique-polyol peut répondre à la formule illustrée (2) suivante :



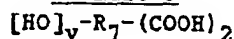
- dans laquelle x est un entier de 2 à 5 et R_6 est un fragment hydrocarboné ramifié, cyclique ou linéaire, saturé, insaturé ou
- 20 aromatique ayant de 2 à 29 atomes de carbone. De préférence, R_6 a de 2 à 24 atomes de carbone tandis que x est 2 ou 3 (comme c'est le cas dans un diol ou un triol). Plus préférablement, x est 2 et R_6 est une structure hydrocarbonée ramifiée, cyclique ou linéaire, saturée, insaturée ou aromatique de 2 à 20 atomes de carbone. Un mode de
- 25 réalisation préféré utilise un acide α,α -diméthylolalcanoïque comme diol carboxylé ayant plus préférablement un groupe alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone. D'autres acides carboxylique-diols préférés sont choisis parmi : l'acide α,α -diméthylolacétique, l'acide α,α -diméthylolpropionique, l'acide α,α -diméthylolbutyrique, l'acide α,α -diéthylolacétique, l'acide α,α -diéthylolpropionique, l'acide
- 30 α,α -dipropylolpropionique, l'acide α,α -dipropylolbutyrique et l'acide 2,3-dihydroxypropanoïque.

- Facultativement, on peut ajouter de plus un polyol au mélange réactionnel. Cela accroît le poids moléculaire du présent produit. La présence du polyol fournit des matières comme illustré
- 35 par la formule 1 dans laquelle k = 1.

Un mode de réalisation de l'invention présente l'avantage d'assurer une concentration accrue des groupes hydroxyles (par exemple par addition d'un polyol ou par emploi d'un acide carboxylique comme illustré par la formule (2) où x est 3, 4 ou 5).

- 5 Dans ce mode de réalisation, on ajoute un acide hydroxydicarboxylique au mélange réactionnel. La formule 3 ci-dessous présente la formule de certains acides hydroxycarboxyliques appropriés :

Formule 3



- 10 dans laquelle y peut avoir une valeur de 1 à 5 (de préférence de 1 à 3) et R_7 est un fragment hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé, insaturé ou aromatique pouvant avoir de 1 à 28 atomes de carbone, ayant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone et plus
15 préférablement de 1 à 12 atomes de carbone. Si y a une valeur de 2 à 5, R_7 a de préférence de 2 à 18 atomes de carbone. De préférence, ces diacides doivent être utilisés lorsque la concentration en hydroxyle du mélange réactionnel total est d'au moins 0,3 milli-
équivalent d'OH par gramme de la quantité combinée des composés réagissants (le diisocyanate, l'acide carboxylique-polyol, le
20 (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle, l'acide hydroxydicarboxylique et le polyol lorsqu'il est présent). Ces diacides peuvent de façon appropriée être utilisés en une proportion d'environ 0,3 à environ 0,7 milliéquivalent d'acide par gramme de la quantité combinée des
25 composés réagissants. Des acides hydroxydicarboxyliques appropriés peuvent être choisis dans le groupe constitué par l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide dihydroxytartrique, l'acide hydroxyadipique, l'acide dihydroxyadipique et l'acide trihydroxyadipique.

- Ces acides dicarboxyliques peuvent être utilisés pour
30 fournir des fragments latéraux ou terminaux thermodurcissables. De façon avantageuse, ces fragments peuvent également fournir des sites réactifs pour une réaction ultérieure avec d'autres matières. La mélamine et un époxy sont par exemple deux composés ou fragments que l'on peut faire réagir avec les groupes carboxyles terminaux. Ces
35 réactions permettent de modifier encore ou d'accroître les caractéristiques de la matière. Les caractéristiques ou qualités

spécifiques désirées dépendent de l'utilisation à laquelle on destine la matière.

Pour préparer la composition de revêtement à base d'uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylate carboxylé, on effectue la
5 réaction dans une solution d'un solvant anhydre qui lui-même ne réagit pas avec l'isocyanate. Des exemples de tels solvants appropriés sont des esters, tels que l'acétate d'éthyle et l'acétate de l'éther monométhylque du propylèneglycol, des cétones, telles que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la N-méthyl-
10 pyrrolidone, des hydrocarbures aromatiques, tels que le toluène et le xylène, et des mélanges de ceux-ci.

De façon appropriée, on effectue la réaction de préparation de la présente composition de revêtement avec une teneur en matières sèches de la solution dans la gamme d'environ 20 à environ 100 %, de
15 préférence dans la gamme d'environ 35 à environ 95 % et mieux d'environ 65 à environ 85 % en poids. La température de réaction est généralement d'environ 50 à environ 95°C et préférablement d'environ 65 à environ 85°C. De préférence, on inhibe l'homopolymérisation par addition d'un inhibiteur de polymérisation radicalaire, tel que
20 l'hydroquinone, le m-dinitrobenzène, la phénothiazine et similaires. Plus préférablement, on les utilise en une proportion d'environ 0,005 % à environ 1 % en poids par rapport au poids des matières sèches.

On préfère également utiliser un catalyseur de condensation
25 tel que les catalyseurs à base d'étain ou d'amine. Ces catalyseurs peuvent être choisis dans le groupe constitué par le dilaurate de dibutylétain, le dinéodécanoate de diméthylétain, le bis-octylthioglycolate de dibutylétain, la triéthylamine et la triéthylène-diamine. Pour obtenir les meilleurs résultats, on effectue la réaction
30 sous une protection d'air sec.

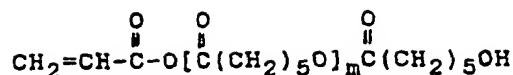
Le diisocyanate peut comporter un fragment hydrocarboné ramifié, linéaire ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique. Il peut avoir de 4 à 20 atomes de carbone et de préférence il a de 6 à 18 atomes de carbone.

35 On peut choisir les diisocyanates dans le groupe constitué

par le xylylène-diisocyanate, le 1-isocyanato-3-isocyanatométhyl-
 3,5,5-triméthylcyclohexane, le 3,3'-diméthylidiphénylméthane-4,4'-
 diisocyanate, le 2,4-tolylène-diisocyanate, le 2,6-tolylène-diiso-
 cyanate, le 2,2,4-triméthylhexaméthylène-diisocyanate, le 2,4,4-tri-
 5 méthylhexaméthylène-diisocyanate, le méthylène-bis(4-cyclohexyliso-
 cyanate), l'hexaméthylène-diisocyanate, le méta-tétraméthylxylène-
 diisocyanate, le para-tétraméthylxylène-diisocyanate, le méthylène-
 bis-phényldiisocyanate, le 1,5-naphtylène-diisocyanate, le méta-
 phénylène-diisocyanate et leurs mélanges. Les diisocyanates que l'on
 10 préfère tout particulièrement sont le 2,6-tolylène-diisocyanate, le
 2,4-tolylène-diisocyanate, le 1-isocyanato-3-isocyanatométhyl-
 3,5,5-triméthylcyclohexane, le 2,2,4-triméthylhexaméthylène-diiso-
 cyanate et le 2,4,4-triméthylhexaméthylène-diisocyanate.

Lorsqu'un polyol est inclus, le poids moléculaire, la
 15 vitesse de durcissement et la densité de réticulation sont accrus.
 Le polyol peut avoir de 2 à 28 atomes de carbone. La portion
 hydrocarbonée peut être ramifiée, linéaire ou cyclique, saturée,
 insaturée ou aromatique et a de 2 à 5 fragments hydroxyles. De
 préférence, le polyol est un diol ou un triol ayant de 2 à 16 atomes
 20 de carbone. Les diols préférés sont choisis parmi l'éthylèneglycol,
 le propylèneglycol, le butanediol, le pentanediol, l'hexanediol,
 l'octanediol, le néopentylglycol, le 2-méthylpropane-1,3-diol, le
 cyclohexanediméthanol et le diéthylèneglycol. D'autres polyols
 préférés que l'on peut également utiliser comprennent le glycérol,
 25 le triméthylolpropane ou l'hexanetriol.

Le —————(méth)acrylate d'hydroxyalcoyle (composant c)
 peut avoir un groupe alcoyle ayant environ de 2 à 28 atomes de
 carbone. Le fragment alcoyle peut également être linéaire, ramifié
 ou cyclique, saturé ou insaturé. De préférence, le groupe alcoyle du
 30 (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle a de 2 à 12 atomes de carbone.
 Certains (méth)acrylates d'hydroxyalcoyle préférés peuvent être
 choisis parmi le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylate
 d'hydroxypropyle, le (méth)acrylate d'hydroxybutyle et les composés
 répondant à la formule générale :



dans laquelle m est 1 ou 2.

- 5 Lorsqu'on prépare la présente composition de revêtement, les concentrations des composés réagissants doivent être telles que la concentration totale des groupes hydroxyles soit au moins approximativement égale à la quantité de diisocyanate présente. De façon générale, cela signifie que la concentration des polyols, plus
- 10 les diols de l'acide dialcoylolcarboxylique, plus le (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle suffit pour porter le rapport de l'hydroxyle au diisocyanate à au moins environ 0,95/1 et de préférence à au moins 1/1. De façon particulièrement préférable, les équivalents de fragments hydroxyles sont en excès. De préférence, l'excès
- 15 d'équivalents d'hydroxyles par rapport au diisocyanate doit correspondre à la gamme d'environ 1,05/1 à environ 0,95/1, plus préférentiellement à la gamme d'environ 1,02/1 à environ 1/1.

- L'acide carboxylique-polyol est un ingrédient important de la présente composition de revêtement et on préfère qu'il soit
- 20 présent en une quantité suffisante pour que le copolymère non durci soit soluble ou gonfle dans les solutions alcalines aqueuses. De façon appropriée, l'acide carboxylique-polyol est présent en une proportion minimale d'environ 0,3 milliéquivalent d'acide/gramme de quantité totale des composés réagissants ; de préférence en une
- 25 proportion égale ou supérieure à 0,5 milliéquivalent d'acide/gramme de la quantité totale des composés réagissants. La solubilité polaire est encore accrue lorsque l'acide carboxylique-polyol est utilisé dans le mélange réactionnel en une proportion supérieure à 0,8 milliéquivalent d'acide par gramme de la quantité totale des
- 30 composés réagissants (meq/g de RT).

- Une gamme préférée de meq d'acide/g de RT est d'environ 0,8 à environ 1,6 meq d'acide/g de RT. Si l'on désire un produit très visqueux convenant extrêmement bien à la combinaison avec d'autres matières, on préfère tout particulièrement que le mélange
- 35 réactionnel contienne au minimum environ 1 meq d'acide/g de RT ; une

gamme tout particulièrement préférée est d'environ 1 à environ 1,6 meq d'acide/g de RT. L'emploi du diacide de la formule (3) peut également permettre d'accroître la quantité de milliéquivalents d'acide.

- 5 Un autre avantage qu'apporte la carboxylation des uréthane-di- et tri(méth)acrylates est que le composé sensible aux ultraviolets peut être combiné avec des résines hydrophiles. De plus, par modification de la proportion de carboxylation des uréthane-di- et tri(méth)acrylates, on peut, dans une certaine
- 10 mesure, ajuster le caractère hydrophile de ce composé sensible aux ultraviolets. Cela permet d'adapter le caractère hydrophile à une résine particulière. Donc, lorsqu'on désire utiliser une résine plus hydrophobe ou moins hydrophile, on peut utiliser une proportion moindre de carboxylation dans l'uréthane-di- et tri(méth)acrylate
- 15 pour accroître la compatibilité avec la résine choisie. Inversement, si l'on désire utiliser une résine hydrophile, on accroîtra la concentration des groupes carboxyles de façon à ce que la résine et l'uréthane-di- et tri(méth)acrylate puissent être mélangés à des concentrations plus élevées. L'acide carboxylique-polyol peut être
- 20 utilisé dans le mélange réactionnel à des concentrations telles que le polyol carboxylé constitue d'environ 5 à environ 45 % du poids de la quantité totale des composés réagissants (poids de RT), de préférence d'environ 5 à environ 25 % du poids de RT, et plus préféablement d'environ 12 à environ 25 % du poids de RT.
- 25 Lorsqu'on désire également incorporer un polyol spécifique, on peut l'utiliser dans le mélange réactionnel en une proportion d'environ 2 à environ 18 % du poids de RT ; de préférence d'environ 2 à environ 15 % du poids de RT.

- Pour le diisocyanate, une gamme convenable des
- 30 concentrations est d'environ 30 à environ 80 % du poids de RT. De préférence, la gamme est d'environ 50 à environ 75 % du poids de RT.

- Le (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle doit être présent dans le mélange réactionnel en une proportion minimale d'environ 0,50 meq d'acrylate/g de RT pour assurer une sensibilité appropriée aux
- 35 ultraviolets. Une gamme convenable est d'environ 0,5 à environ

1,6 meq d'acrylate/g de RT. Une gamme acceptable des pourcentages pondéraux se situe entre environ 5 et environ 50 % du poids de RT, et de préférence on utilise une gamme variant d'environ 10 à environ 30 % du poids de RT.

- 5 La présente composition de revêtement à base de copolymère d'uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylate carboxylé peut avoir une moyenne pondérale du poids moléculaire d'environ 500 à environ 6 500, de préférence d'environ 800 à environ 3 000 et plus préféralement d'environ 1 000 à environ 2 500 (déterminée avec un
10 appareil de chromatographie par filtration sur gel et relativement à une courbe d'étalonnage avec du polystyrène standard).

- Dans un mode de réalisation préféré, on combine la présente composition de revêtement à un liant. La résine que l'on utilise à cet effet doit de préférence avoir une température de transition
15 vitreuse (Tg) d'environ 155°C ou plus et tout préféralement est hydrophile. La Tg élevée améliore la résistance à la température. On peut utiliser diverses résines du commerce. On peut obtenir des mélanges compatibles avec les présents uréthane-di-(et/ou)tri(méth)-acrylates carboxylés grâce à la variation de la concentration des
20 groupes carboxyles. Les résines appropriées que l'on peut utiliser à cet effet sont les copolymères de styrène/anhydride maléique, en particulier ceux qui ont été partiellement estérifiés avec des alcools de bas poids moléculaire.

- On peut se procurer dans le commerce des copolymères de
25 styrène/anhydride maléique qui ont été estérifiés avec des mélanges d'alcools allant de méthylique à butylique. Ces copolymères sont commercialisés dans une gamme étendue des poids moléculaires. De façon appropriée, le poids moléculaire de ce liant résineux doit être dans la gamme d'environ 25 000 à environ 300 000 et plus,
30 préféralement d'environ 60 000 à environ 250 000. De préférence, le copolymère utilisé présente un rapport du styrène à l'anhydride maléique dans la gamme d'environ 1/1 à environ 2/1. Une gamme préférée de la Tg du liant est d'environ 150°C à environ 200°C.

- Le liant peut être utilisé en une proportion d'environ 85 à
35 environ 25 % du poids de la composition totale, et de préférence

d'environ 17 à environ 60 % du poids de la composition totale. De préférence, on mélange la composition de revêtement à base d'uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylate carboxylé avec le liant, de façon à ce que la température de transition vitreuse (Tg) du produit final soit d'environ 70 à environ 190°C. De préférence, l'indice d'acide du liant est d'environ 120 à environ 280 mg de KOH/g de liant. D'autres polymères ayant le poids moléculaire, la Tg et l'indice d'acide décrits ci-dessus peuvent être utilisés comme liants avec la présente composition de revêtement à base d'uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylate carboxylé. Des copolymères appropriés à l'emploi comme liants comprennent un copolymère de méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique et un polymère de méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique.

Lorsqu'on utilise le présent uréthane-di-(et/ou)tri(méth)acrylate carboxylé avec d'autres additifs que l'on peut ajouter, tels que des réticulants, des colorants, des solvants, des pigments, des photoamorceurs et des inhibiteurs thermiques, la concentration de l'ingrédient de revêtement carboxylé sensible aux ultraviolets doit être dans la gamme d'environ 10 à environ 85 % du poids de la composition combinée totale. De préférence, elle est dans la gamme d'environ 15 à environ 75 % et tout préféablement elle est dans la gamme d'environ 17 à environ 60 % du poids de la composition combinée totale.

Les réticulants préférés sont les (méth)acrylates monomères. On utilise les réticulants lorsqu'il est souhaitable d'obtenir une composition ayant une densité de réticulation accrue, ce qui améliore la résistance aux solvants, tels que le chlorure de méthylène. On préfère particulièrement les (méth)acrylates monomères polyfonctionnels. Ces monomères polyfonctionnels peuvent être choisis parmi le triméthylolpropane-tri(méth)acrylate, le triméthylolpropane-tri(méth)acrylate éthoxylé, le dipentaérythritol-hydroxypentaacrylate et le diméthylolpropane-tétraacrylate.

D'autres réticulants utiles peuvent être choisis parmi le groupe constitué par les éthers divinyliques, les époxydes acrylés,

les résines époxydes et les résines aminoplastes. On préfère les époxydes acrylés, car ils améliorent la résistance globale à la chaleur, la résistance aux solvants et l'adhésion globale.

Lorsqu'on utilise la présente composition de revêtement
5 carboxylé comme masque pour soudure, on revêt un substrat approprié de la composition et on sèche sous une forme non collante. On soumet ensuite le substrat revêtu à une photo-impression avec environ 75 à environ 105 mJ/cm² de rayonnement ultraviolet et on peut ensuite développer avec une solution alcaline aqueuse. De préférence, la
10 solution alcaline aqueuse est à base de carbonate de potassium ou de sodium. Généralement, on examine alors le substrat revêtu portant l'image photographique.

Un avantage de l'utilisation de la présente composition de revêtement est que, lorsqu'on le désire, on peut facilement enlever
15 un revêtement avec un décapant alcalin aqueux et appliquer un nouveau revêtement. La quantité d'alcali que doit contenir la solution de décapage ou de développement est très faible. On peut utiliser une solution contenant 1 % en poids d'une base. Lorsque la qualité désirée de l'image est obtenue, on peut soumettre le présent
20 revêtement à un postdurcissement par les ultraviolets de 3 à 5 J/cm². On effectue ensuite un durcissement thermique, de préférence à 150°C, pendant un temps suffisant. Les présentes compositions présentent d'excellentes propriétés de résolution, de souplesse et d'adhérence aux métaux.

25 L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants dans lesquels toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1

Cet exemple illustre une préparation de la composition de
30 revêtement photosensible.

On introduit les ingrédients suivants dans un ballon à fond rond de 5 litres muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une entrée de gaz et d'une enveloppe chauffante : 236,0 grammes (g) (environ 4 équivalents) de 1,6-hexanediol,
35 268,0 g (environ 4 équivalents) d'acide diméthylolpropionique,

951,2 g (environ 8,2 équivalents) d'acrylate de 2-hydroxyéthyle, 0,23514 g de phénothiazine comme inhibiteur radicalaire, 783,8 g de N-méthyl-2-pyrrolidone comme solvant et 31,35 g de dilaurate de dibutylétain (T-12) comme catalyseur. Sous une protection d'air sec
5 avec agitation, on introduit dans le mélange 1 680,0 g (environ 16 équivalents) de triméthylhexaméthylène-diisocyanate en deux portions égales à un intervalle de 30 minutes. Chaque addition s'accompagne d'une poussée exothermique. On maintient la température de réaction en-dessous de 85°C par refroidissement avec un bain
10 d'eau glacée et, après la seconde addition du triméthylhexaméthylène-diisocyanate, on maintient la température de réaction à une valeur constante de 85°C pendant 10 à 12 heures jusqu'à ce que le pic d'absorption infrarouge de l'isocyanate ait disparu, ce qui indique que la réaction est achevée.

15

Exemple 2

On utilise la composition de revêtement photosensible préparée dans l'exemple 1 pour préparer un masque photosensible pour soudure. Pour préparer le masque pour soudure, on introduit les ingrédients suivants dans un ballon à fond rond de 500 ml muni d'un
20 agitateur, d'une entrée de gaz, d'un thermomètre et d'un réfrigérant : 6,5 g d'un agent antimousse copolymère de bas poids moléculaire, 91,25 g de N-méthyl-2-pyrrolidone comme solvant et 82,0 g d'un copolymère estérifié de styrène/anhydride maléique comme liant. (La résine utilisée est le Scripset 550 de MONSANTO). On
25 agite le mélange et on le chauffe à 95°C pendant 30 minutes pour obtenir une solution trouble. Ensuite, on abaisse la température à 70°C, puis on ajoute les ingrédients suivants au mélange : 0,004 g de phénothiazine comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire, 77,5 g de la composition de revêtement sensible aux ultraviolets
30 préparée dans l'exemple 1 et 9,0 g d'un pigment vert. En protégeant le mélange par un courant d'air sec, on ajoute une solution préalablement mélangée contenant les constituants suivants : 47,8 g de triméthylolpropane-triacrylate (SR 351) comme réticulant, 6,5 g d'isopropylthioxanthone (désignée par l'abréviation ITX) comme
35 photoamorceur et 8,4 g de p-diméthylaminobenzoate d'éthyle (désigné

par l'abréviation EPD) comme sensibilisateur.

- On laisse les ingrédients ci-dessus se mélanger sous une protection d'air sec pendant 30 minutes à 70°C puis on les introduit dans un pot de couleur ambre. On utilise le masque pour souder
- 5 ainsi préparé comme décrit dans l'exemple 3.

Exemple 3

- On applique la composition préparée dans l'exemple 2 sous forme d'un revêtement à deux tableaux nus de résine époxyde plaqués de cuivre de 15 cm x 20 cm (6" x 8") sur une épaisseur d'environ
- 10 0,051 mm (2 mils) en utilisant une toile de monofilaments de polyester ayant des mailles d'environ 0,2 mm (75 mesh) en utilisant une râcle de caoutchouc ayant une dureté au duromètre de 70. On sèche ce revêtement humide dans une étuve à air forcé à 100°C pendant une période de 12 minutes pour former une pellicule non
- 15 collante épaisse de 0,036 mm (1,4 mil). Après refroidissement de ces pellicules séchées à la température ordinaire, on les expose à 75 mJ/cm² à travers un modèle négatif IPC (Institute for Interconnecting Packaging electronic Circuits) n° B-25 avec une lampe à vapeur de mercure de 400 watts. On développe ensuite
- 20 manuellement les pellicules exposées dans une solution à 1 % de K₂CO₃ pendant 45 secondes et on rince avec de l'eau fraîche. On obtient une excellente résolution de l'IPC B-25. Après ce développement, on durcit les tableaux à 3 J/cm² et on soumet à une cuisson thermique à 150°C pendant 1 heure comme traitement de
- 25 postdurcissement. On plonge ensuite un des tableaux dans du chlorure de méthylène (désigné par l'abréviation MeCl₂) pendant 15 minutes et on n'observe pas de dégradation du masque (test de résistance au solvant).

- On soumet l'autre panneau à un test d'adhésion après
- 30 quadrillage selon l'ASTM-D3359-78 méthode B et on n'observe pas de baisse de l'adhésion. On enduit ensuite les tableaux avec un flux résineux et on fait flotter avec la face portant le masque pour souder en-dessous sur un creuset de soudure fondue à 260-275°C pendant 10 secondes. Après le test du creuset de soudure, on rince
- 35 immédiatement le tableau avec du 1,1,1-trichloroéthane alors que le

tableau est encore chaud. Une heure plus tard, on soumet le tableau au même test d'adhésion après quadrillage et on n'observe pas de baisse de l'adhésion.

Exemple 4

5 En utilisant l'appareil et le mode opératoire général décrits dans l'exemple 1, on prépare des oligomères d'uréthane-diacrylate avec une importance variable de la carboxylation. L'échantillon 4 n'est pas carboxylé et l'échantillon 9 présente la carboxylation maximale. On prépare tous les échantillons à 80 % de
10 matières sèches. La composition utilisée pour chaque échantillon individuel figure dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

On emploie les abréviations suivantes :

DMPA = acide diméthylolpropionique

15 2HEA = acrylate de 2-hydroxyéthyle

TMDI = triméthylhexaméthylène-diisocyanate

DTN = dinéodécanoate de diméthylétain

M-Pyrol = N-méthylpyrrolidone

eq = équivalent

20	<u>Echantillon 4</u>		<u>Echantillon 5</u>	
	<u>eq</u>	<u>poids (g)</u>	<u>eq</u>	<u>poids (g)</u>
1,6 hexanediol	8	472	7,0	413,0
DMPA	-	-	1,0	67,0
2HEA	8,1	939,6	8,2	951,2
TMDI	16	1 680,0	16,0	1 680,0
DTN	-	15,46	-	15,56
25 M-Pyrol	-	772,9	-	777,8
Phénothiazine	-	0,309	-	0,311

30	<u>Echantillon 6</u>		<u>Echantillon 7</u>	
	<u>eq</u>	<u>poids (g)</u>	<u>eq</u>	<u>poids (g)</u>
1,6 hexanediol	3,0	177,0	2,0	118,0
DMPA	5,0	335,0	6,0	402,0
2HEA	8,2	951,2	8,2	951,2
TMDI	16,0	1 680,0	16,0	1 680,0
DTN	-	15,72	-	15,76
M-Pyrol	-	785,8	-	762,8
Phénothiazine	-	0,314	-	0,315

35

		<u>Echantillon 8</u>		<u>Echantillon 9</u>	
		<u>eq</u>	<u>poids (g)</u>	<u>eq</u>	<u>poids (g)</u>
	1,6 hexanediol	1,0	59,0	0	0
	DMPA	7,0	469,0	8,0	536,0
	2HEA	8,2	951,2	8,2	951,8
5	TMDI	16,0	1 680,0	16,0	1 680,0
	DTN	-	15,8	-	31,67
	M-Pyrol	-	789,8	-	791,8
	Phénothiazine	-	0,316	-	0,317

- On mesure les viscosités des échantillons 4 à 9 (en cP) à 23,9°C (75°F) en utilisant un viscosimètre Brookfield RVT tige n°6 à 10 tr/min.

Echantillon n°	4	5	6	7	8	9
Viscosité	20 400	22 400	41 600	44 800	68 800	86 400

Exemple 5

- On utilise les échantillons 5 à 9 d'uréthane-acrylates carboxylés pour préparer des masques pour soudure. On soumet ensuite ces masques pour soudure à des essais pour comparer leurs propriétés. Le présent exemple ainsi que les exemples 6 et 7 suivants permettent de comparer les propriétés des masques contenant des uréthane-acrylates carboxylés à ceux de masques contenant des uréthane-acrylates non carboxylés.

Les masques pour soudure appelés ici échantillons D à H sont préparés avec l'appareil et le mode opératoire général décrits dans l'exemple 2.

- La quantité de chaque ingrédient figure dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2Composition de masque pour soudure commune aux échantillons D à H

	Modaflow (un copolymère de bas poids moléculaire)	6,5
	N-méthylpyrrolidone	91,25
	Styrène/anhydride maléique (Scripset 550)	82,0
5	Phénothiazine	0,004
	Uréthane-acrylate carboxylé	77,5
	Pigment vert (9G5)	9,0
	Isopropylthioxanthone	6,5
	p-diméthylaminobenzoate d'éthyle	8,4
	triméthylolpropane-triacrylate (SR 351)	47,8

10 Résumé des propriétés des masques pour soudure carboxylés

<u>Masque pour soudure (échantillon :)</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
<u>Uréthane carboxylé</u>	5	6	7	8	9

Selon le procédé général décrit dans l'exemple 3, on forme
 15 des masques pour soudure avec les échantillons D à H sur des
 tableaux nus de résine époxyde à placage de cuivre. On soumet
 ensuite les tableaux à des essais et des évaluations.
Vitesse photographique : excellente à 75 mJ/cm² pour les
 échantillons D à H.

20 Développement : excellent pour les échantillons D à H dans une
 solution aqueuse à 1 % de K₂CO₃.
 Dans le 1,1,1-trichloroéthane, le développement est médiocre pour
 les échantillons D à H.

Test d'adhésion : ASTM-D3359-78 méthode B

25 (5 = pas de diminution de l'adhésion)
 (0 = perte complète de l'adhésion)

Echantillon	D	E	F	G	H
Adhésion avant la soudure fondue	5	4-5	4-5	5	4-5
Adhésion après application de la soudure fondue	5	5	5	5	5

Exemple 6

30 On prépare comme décrit dans l'exemple 2 les échantillons
 suivants d'une composition de masque pour soudure en utilisant la
 matière non carboxylée constituant l'échantillon 4.

Les ingrédients et leurs quantités figurent dans le
 tableau 3 suivant :

35

Tableau 3

Composition	<u>Echantillon A</u>	<u>Echantillon B</u>
	<u>de masque</u> <u>pour soudure</u>	<u>de masque</u> <u>pour soudure</u>
Antimousse	1,10	1,30
5 N-méthylpyrrolidone	41,8	50,35
Scripset 550	30,68	36,50
Phénothiazine	0,0024	0,003
Pigment vert (9G5)	3,1	3,1
Echantillon 4	29,0	75,0
SR 351	16,2	-
10 Isopropylthioxanthone	2,25	3,0
EPD	3,1	4,0

Pour établir une comparaison selon les modes opératoires décrits dans l'exemple 3 entre chacune de ces compositions (A et B), on les soumet à des essais et on les utilise pour revêtir un tableau nu de résine époxyde à placage de cuivre que l'on soumet à des essais ultérieurs. Les résultats figurent ci-dessous :

	<u>Echantillon A</u> de	<u>Echantillon B</u> de
	masque pour soudure	masque pour soudure
	Compatibilité limitée	Séparation totale des phases
20 Stabilité à 23,9°C (75°F)	1 mois	---
<u>Développement</u>		
K ₂ CO ₃ aqueux à 1 %	excellent	---
1,1,1-trichloroéthane	médiocre	---
<u>Propriétés</u>		

La résistance au chlorure de méthylène est médiocre, l'effet du solvant apparaissant après 2 minutes seulement d'exposition.

Adhésion avant la soudure fondue* 5
après la soudure fondue* 5

SR 351 = triméthylolpropane-triacrylate

EPD = p-diméthylaminobenzoate d'éthyle

30 * adhésion après quadrillage - ASTM-D3359-78 méthode B

5 = pas de diminution de l'adhésion

0 = perte complète de l'adhésion

Exemple 7

Egalement à des fins de comparaison, on utilise la matière constituant l'échantillon 4 pour préparer un élément photosensible dont on évalue le développement dans différents types de solvants.

- 5 Pour préparer l'élément photosensible (échantillon C), on mélange les ingrédients du tableau 3 à 50°C dans un ballon à fond rond de 500 ml muni d'un agitateur, d'une entrée de gaz, d'un thermomètre et d'un réfrigérant. Le tableau 4 ci-dessous indique la quantité de chaque ingrédient.

10 Tableau 4

Composition de masque pour soudure (échantillon C) contenant un uréthane-diacrylate non carboxylé (échantillon 4)

<u>Composition</u>	<u>(g)</u>
Uréthane-diacrylate (échantillon 4)	122,5
Elvacite 2008	94,0
PMA	131,0
15 Phénothiazine	0,0044
Irgacure 651	6,2
Leucodérivé du violet cristallisé (colorant)	0,2
<u>Développement</u>	
dans le 1,1,1-trichloroéthane	excellent
dans K ₂ CO ₃ aqueux à 1 %	pas de
20	développement

Nota :

Elvacite 2008 = polyméthacrylate de méthyle (PM = 79 000)

PMA = acétate de l'éther monométhylique du propylèneglycol

Irgacure 651 = 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone

- L'uréthane-diacrylate non carboxylé (échantillon 4) a une
- 25 compatibilité très limitée avec la résine de styrène/anhydride maléique (Scripset 550). Des mélanges homogènes de l'uréthane-diacrylate non carboxylé et de la résine de styrène/anhydride maléique ne pourraient être obtenus que pendant des périodes relativement brèves (moins d'un mois) et uniquement lorsque le rapport de
- 30 l'uréthane-diacrylate à la résine est inférieur à 1. Lorsque le rapport augmente, il se produit une séparation des phases (échantillon B).

En revanche, l'uréthane-di- ou tri(méth)acrylate carboxylé peut présenter une carboxylation d'importance variable lui

- 35 permettant d'être miscible et compatible en toutes proportions avec

la résine de styrène/anhydride maléique et d'autres liants résineux. Les produits obtenus présentent d'excellentes propriétés de durée de conservation au stockage, d'uniformité et de performances.

Exemple 8

- 5 On prépare des échantillons d'uréthane-triacrylate carboxylé en utilisant l'appareil et le mode opératoire général décrits dans l'exemple 1. Les ingrédients spécifiques de chaque échantillon de triacrylate figurent dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

10	Echantillon 10		Echantillon 11	
	(eq)	(poids en g)	(eq)	(poids en g)
1,6-hexanediol	2,0	118,0	-	-
Tone 0301	-	-	4,0	400,0
Glycérol-DMPA	2,0	61,4	-	-
DMPA	4,0	268,0	4,0	268,0
15 2HEA	8,1	939,6	-	-
Tone M-100	-	-	8,2	2 820,8
TMDI	16,0	1 680,0	-	-
IPDI	-	-	16,0	1 777,6
DTN	-	-	-	52,66
T-12	-	30,67	-	-
M-Pyrol	-	766,8	-	1 316,6
20 Phénothiazine	-	0,23	-	0,395

Nota :

Tone 0301 = polycaprolactonetriol ayant un poids moléculaire de 300

Tone M-100 = caprolactone-acrylate réactif

IPDI = isophorone-diisocyanate

= 1-isocyanato-3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane

25

On utilise ensuite les échantillons 10 et 11 pour préparer respectivement les échantillons de masque pour soudure I et J illustrés dans le tableau 6 ci-après.

- 30 On prépare les masques pour soudure en utilisant l'appareil et le mode opératoire général décrits dans l'exemple 2.

Tableau 6
Compositions de masques pour soudure à base
d'uréthane-triacrylates carboxylés

<u>Composition</u>	<u>Echantillon I</u>	<u>Echantillon J</u>
Modaflow	1,10	1,10
5 N-méthylpyrrolidone	41,8	41,8
Scripset 550	30,68	30,68
Phénothiazine	0,0024	0,0024
Echantillon 10	29,0	-
Echantillon 11	-	29,0
Pigment vert (9G5)	3,1	3,1
10 ITX	2,25	2,25
EPD	3,10	3,10
SR 351	16,2	16,2
<u>Propriétés de développement :</u>		
Dans du K_2CO_3 aqueux à 1 % en poids	Excellent	Excellent
15 Résistance à $MeCl_2$	6 min (bonne)	8 min (bonne)
(Essai par immersion dans le solvant pendant la période indiquée et évaluation des résultats comme bons en l'absence d'effet et médiocres si le solvant agit).		
Adhésion après quadrillage - ASTM-D3359-78 méthode B		
20	5 = pas de diminution de l'adhésion	
	0 = perte complète de l'adhésion	
Adhésion avant la soudure fondue	5	4
après la soudure fondue	5	3
Nota : ITX = isopropylthioxanthone.		
25	On prépare les tableaux utilisés dans les essais ci-dessus en utilisant les échantillons I et J selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 3.	

30

35

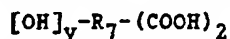
REVENDICATIONS

1. Composition de revêtement photosensible caractérisée en ce qu'elle comprend : un polymère sensible aux ultraviolets choisi dans le groupe constitué par : un uréthane-diméthacrylate carboxylé, un uréthane-diacrylate carboxylé, un uréthane-triacrylate carboxylé et un uréthane-triméthacrylate carboxylé, ce polymère sensible aux ultraviolets étant préparé par condensation d'un mélange réactionnel comprenant comme composant (a) un diisocyanate ayant de 6 à 18 atomes de carbone, comme composant (b) un acide carboxylique-polyol ayant pour formule $[OH]_x-R_6-COOH$ dans laquelle x peut être un entier de 2 à 5 et R_6 est un fragment hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique, ayant de 2 à 29 atomes de carbone, et comme composant (c) un (méth)acrylate d'hydroxy-alcoyle, dont l'alcoyle a de 2 à 28 atomes de carbone ; sous réserve que le composant (a) soit présent en une proportion d'environ 30 à environ 80 % du poids de la quantité totale du mélange réactionnel, le composant (b) soit présent en une proportion d'environ 5 à environ 45 % du poids de la quantité totale du mélange réactionnel avec un minimum d'environ 0,3 milliéquivalent d'acide par gramme de la quantité totale du mélange réactionnel, et que le composant (c) soit présent en une proportion d'environ 5 à environ 50 % du poids de la quantité totale du mélange réactionnel, avec un minimum de 0,5 milliéquivalent d'acrylate par gramme de la quantité totale du mélange réactionnel.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient également un liant.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange réactionnel comprend également un polyol ayant de 2 à 28 atomes de carbone et de 2 à 5 fragments hydroxyles.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le mélange réactionnel comprend également un acide dicarboxylique répondant à la formule :



dans laquelle y est un entier de 1 à 5 et R_7 est un fragment hydro-

carboné ayant de 1 à 28 atomes de carbone.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composant (b) est de plus choisi dans le groupe constitué par : l'acide α,α -diméthylolacétique, l'acide α,α -diméthylolpropionique, l'acide α,α -diméthylolbutyrique, l'acide α,α -diéthanolacétique, l'acide α,α -diéthylolpropionique et l'acide α,α -diéthylolbutyrique.

6. Composition selon la revendication 3, 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle comprend également un liant qui est un copolymère de styrène/anhydride maléique ayant une température de transition vitreuse d'environ 155°C ou plus.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le mélange réactionnel contient d'environ 0,8 à environ 1,6 milliéquivalent d'acide par gramme de la quantité totale du mélange réactionnel.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le diisocyanate est choisi dans le groupe constitué par : le 1-isocyanato-3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane ; le xylène-diisocyanate ; le 3,3'-diméthyl-diphénylméthane-4,4'-diisocyanate ; le 2,4-tolylène-diisocyanate ; le 2,6-tolylène-diisocyanate ; le 2,2,4-triméthylhexaméthylène-diisocyanate ; le 2,4,4-triméthylhexaméthylène-diisocyanate ; le méthylène-bis-(4-cyclohexyldiisocyanate) ; l'hexaméthylène-diisocyanate ; le 1,5-naphtylène-diisocyanate ; le méta-phénylène-diisocyanate ; le méta-tétraméthylxylène-diisocyanate ; le paratétraméthylxylène-diisocyanate et le méthylène-bisphényldiisocyanate.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient également un réticulant.

10. Procédé pour la préparation d'un polymère sensible aux ultraviolets, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'une réaction de condensation avec un mélange réactionnel comprenant : comme composant (a) un diisocyanate ayant de 6 à 18 atomes de carbone, comme composant (b) un acide carboxylique-polyol ayant pour formule $[\text{OH}]_x - \text{R}_6 - \text{COOH}$ dans laquelle x peut être un entier de 2 à 5 et R_6 est un fragment hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique,

saturé, insaturé ou aromatique, ayant de 2 à 29 atomes de carbone, et comme composant (c) un (méth)acrylate d'hydroxyalcoyle, dont l'alcoyle a de 2 à 28 atomes de carbone, sous réserve que le composant (a) soit présent en une proportion d'environ 30 à environ 80 %
5 du poids de la quantité totale du mélange réactionnel, le composant (b) soit présent en une proportion d'environ 5 à environ 45 % du poids de la quantité totale du mélange réactionnel, avec un minimum d'environ 0,3 milliéquivalent d'acide par gramme de la quantité totale du mélange réactionnel, et que le composant (c) soit présent
10 en une proportion d'environ 5 à environ 50 % du poids de la quantité totale du mélange réactionnel, avec un minimum de 0,5-milliéquivalent d'acrylate par gramme de la quantité totale du mélange réactionnel.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que
15 la température du mélange réactionnel est dans la gamme d'environ 50 à environ 95°C.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le mélange réactionnel contient également un inhibiteur de polymérisation radicalaire et un catalyseur de condensation.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est sous air sec pendant la réaction.

25

30

35